

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-78231  
(P2004-78231A)

(43) 公開日 平成16年3月11日(2004.3.11)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

**G03F 7/037**  
**C08G 69/42**  
**G03F 7/004**  
**G03F 7/022**  
**G03F 7/075**

F 1

G03F 7/037  
C08G 69/42  
G03F 7/004 501  
G03F 7/022 601  
G03F 7/075 511

テーマコード(参考)

2 H 02 5  
4 J 00 1

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 27 頁) 最終頁に続く

|              |                              |          |   |
|--------------|------------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号    | 特願2003-311947 (P2003-311947) | (71) 出願人 | 000002141<br>住友ペークライト株式会社<br>東京都品川区東品川2丁目5番8号 |
| (22) 出願日     | 平成15年9月3日 (2003.9.3)         | (74) 代理人 | 100104499<br>弁理士 岸本 達人                        |
| (62) 分割の表示   | 特願平10-163076の分割              | (74) 代理人 | 100108800<br>弁理士 星野 哲郎                        |
| 原出願日         | 平成10年6月11日 (1998.6.11)       | (74) 代理人 | 100101203<br>弁理士 山下 昭彦                        |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平9-154123                  | (72) 発明者 | 番場 敏夫<br>東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友<br>ペークライト株式会社内   |
| (32) 優先日     | 平成9年6月11日 (1997.6.11)        | (72) 発明者 | 平野 孝<br>東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友<br>ペークライト株式会社内    |
| (33) 優先権主張国  | 日本国 (JP)                     |          |   |
| 最終頁に続く       |                              |          |   |

(54) 【発明の名称】ポジ型感光性樹脂組成物

## (57) 【要約】

【課題】 封止樹脂との密着性に優れるポジ型感光性樹脂を提供する。

【解決手段】 一般式(1)で示されるポリアミド(A)100重量部と感光性ジアゾキノン化合物(B)1~100重量部と一般式(2)で表わされるフェノール化合物(C)1~30重量部からなることを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

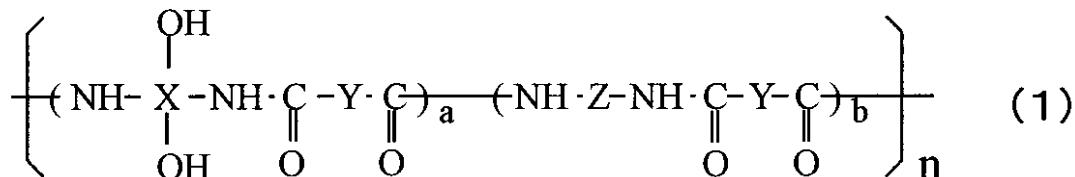
【化1】

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

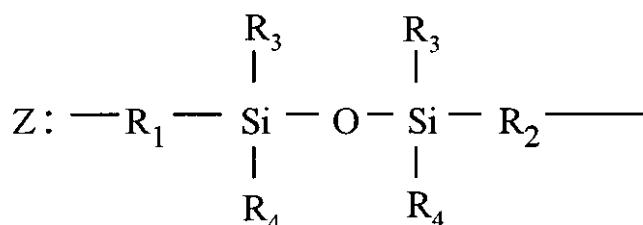
一般式(1)で示されるポリアミド(A)100重量部と感光性ジアゾキノン化合物(B)1~100重量部と一般式(2)で表わされるフェノール化合物(C)1~30重量部からなることを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

## 【化1】



10

式中 X:4価の芳香族基  
Y:2価の芳香族基



20

( $\text{R}_1, \text{R}_2$ :2価の有機基、 $\text{R}_3, \text{R}_4$ :1価の有機基)

a、b はモル分率を示し、 $a+b=100$ モル%

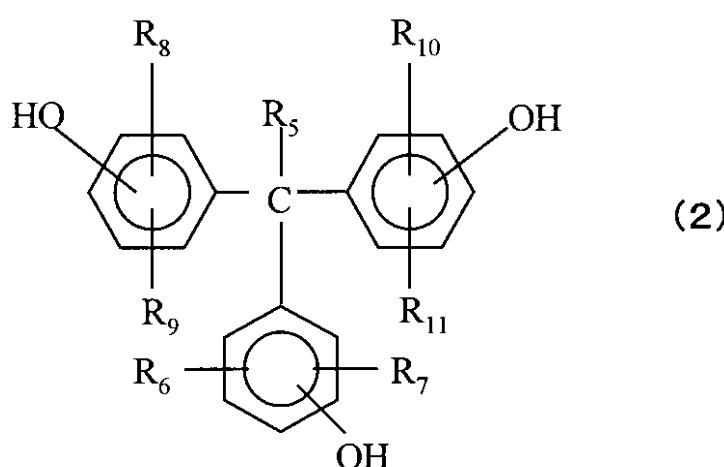
$a=60.0 \sim 100.0$ モル%

$b=0 \sim 40.0$ モル%

$n=2 \sim 500$

30

## 【化2】



40

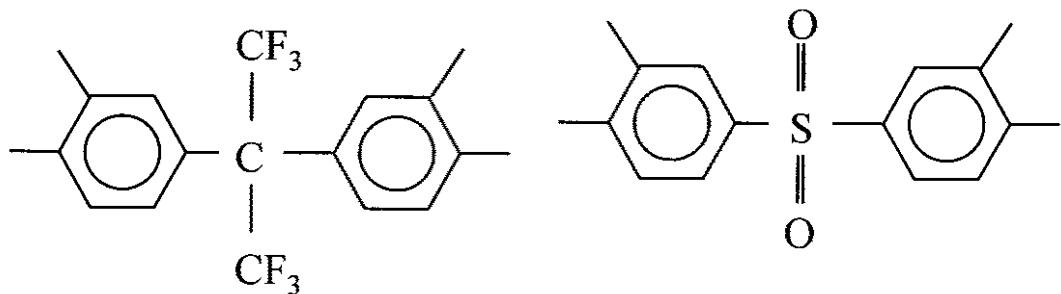
(式中、 $\text{R}_5$  は水素原子またはアルキル基を表わし、 $\text{R}_6, \text{R}_7, \text{R}_8, \text{R}_9, \text{R}_{10}$  および  $\text{R}_{11}$  はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基の内から選ばれた1つを示す)

## 【請求項 2】

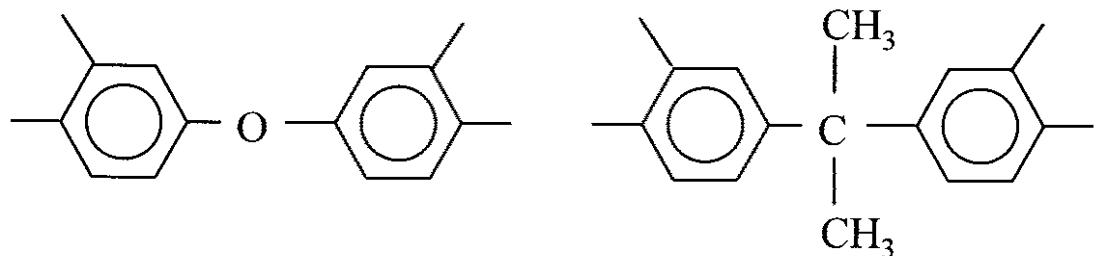
一般式(1)のポリアミドにおけるXが、下記より選ばれてなる請求項1記載のポジ型感光性樹脂組成物。

50

## 【化3】



10

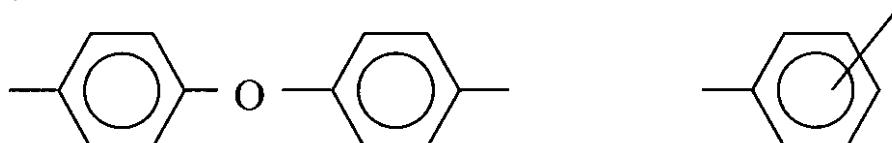


20

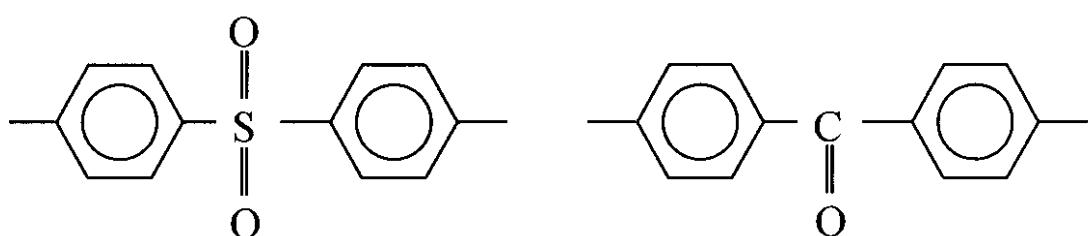
## 【請求項3】

一般式(1)のポリアミドにおけるYが、下記より選ばれてなる請求項1又は2記載のポジ型感光性樹脂組成物。

## 【化4】



30

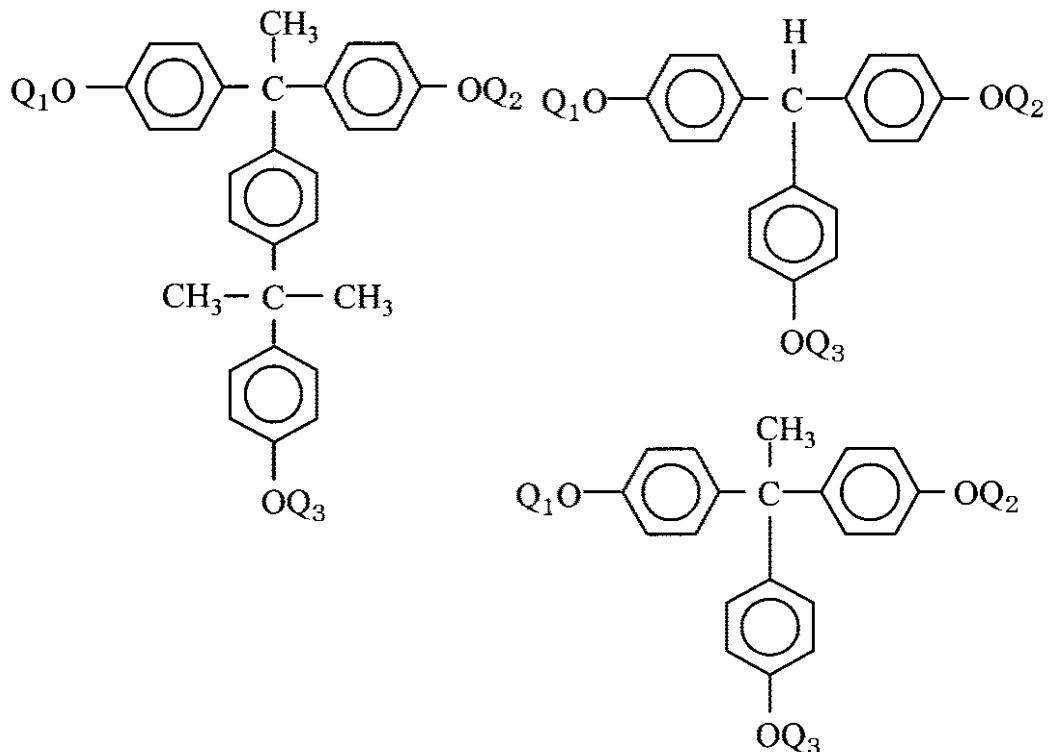
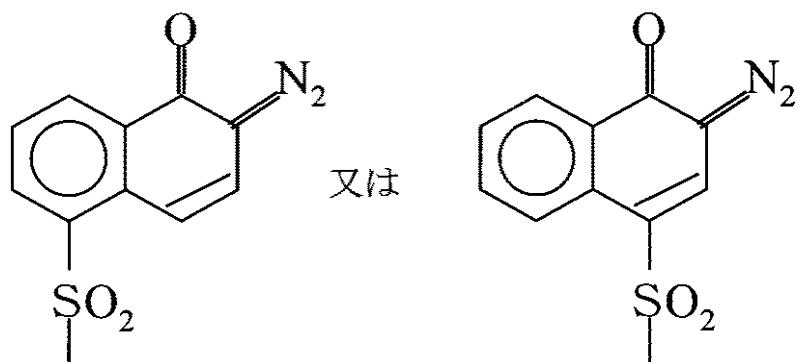


## 【請求項4】

感光性ジアゾキノン化合物(B)が、下記より選ばれてなる請求項1、2又は3記載のポジ型感光性樹脂組成物。

40

【化5】

(式中Q<sub>1</sub>、Q<sub>2</sub>及びQ<sub>3</sub>は水素原子、であり、それぞれの化学式中のQ<sub>1</sub>、Q<sub>2</sub>及びQ<sub>3</sub>が、同時に水素原子であることはない。)

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、封止樹脂との密着性に優れるポジ型感光性樹脂組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、半導体素子の表面保護膜、層間絶縁膜には耐熱性が優れ、又卓越した電気特性、機械的特性等を有するポリイミド樹脂が用いられているが、近年半導体素子の高集積化、大型化、封止樹脂パッケージの薄型化、小型化、半田リフローによる表面実装への移行等により耐熱サイクル性、耐熱ショック性等の著しい向上の要求があり、更に高性能のポリ

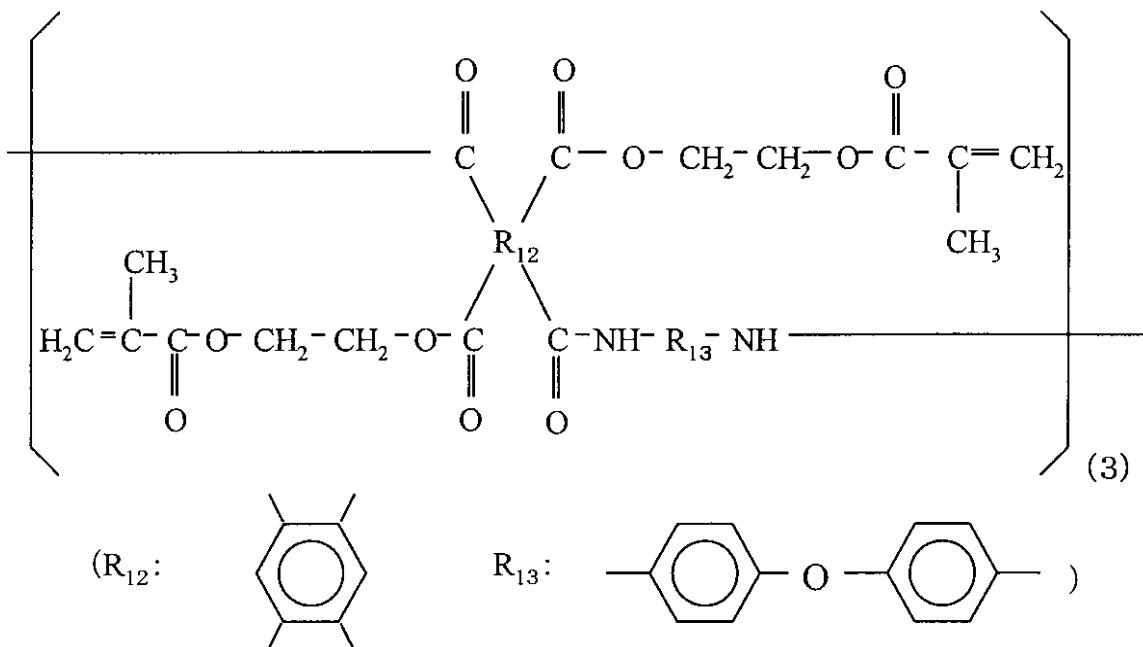
50

イミド樹脂が必要とされるようになってきた。

一方、ポリイミド樹脂自身に感光性を付与する技術が最近注目を集めてきており、例えば感光性ポリイミド樹脂として、下記式(3)等がある。

【0003】

【化1】



【0004】

これを用いるとパターン作成工程の一部が簡略化でき、工程短縮の効果はあるが、現像の際にN-メチル-2-ピロリドン等の溶剤が必要となるため、安全、取扱いにおいて問題がある。そこで最近では、アルカリ水溶液で現像ができるポジ型の感光性樹脂が開発されている。例えば、特許文献1においてはポリベンゾオキサゾール前駆体とジアゾキノン化合物より構成されるポジ型感光性樹脂が開示されている。これは高い耐熱性、優れた電気特性、微細加工性を有し、ウェハーコート用のみならず層間絶縁用樹脂としての可能性も有している。このポジ型の感光性樹脂の現像メカニズムは、未露光部のジアゾキノン化合物がアルカリ性水溶液に不溶であり、露光することによりジアゾキノン化合物が化学変化を起こし、アルカリ性水溶液に可溶となる。この露光部と未露光部での溶解性の差を利用し、未露光部のみの塗膜パターンの作成が可能となる。

【0005】

これら感光性樹脂を実際の半導体に、ウェハーコート用として用いた場合、ウェハーコート樹脂と封止樹脂との界面において剥離が発生し、半導体の信頼性を低下させるという問題がしばしば発生する。その原因是ウェハーコート樹脂と封止樹脂との密着性が低いためであり、より封止樹脂との密着性に優れた感光性樹脂が求められるようになっている。

【0006】

【特許文献1】特公平1-46862号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、封止樹脂との密着性に優れるポジ型感光性樹脂を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、後述する一般式(1)で示されるポリアミド(A)100重量部と感光性ジアゾキノン化合物(B)1~100重量部と後述する一般式(2)で表わされるフェノール化合物(C)1~30重量部からなることを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物である

## 【発明の効果】

## 【0009】

本発明によれば、高感度で高残膜率なパターンが得られ、封止樹脂との密着性に優れるポジ型感光性樹脂組成物を得ることができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

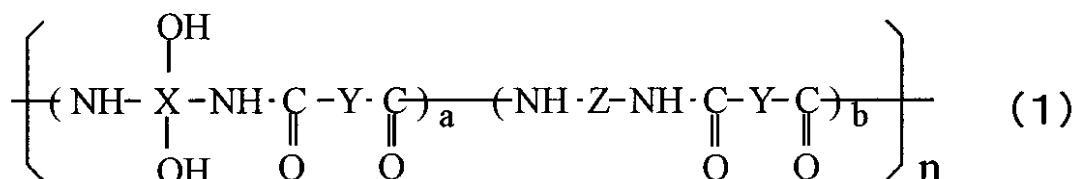
## 【0010】

本発明は、一般式(1)で示されるポリアミド(A)100重量部と感光性ジアゾキノン化合物(B)1~100重量部と一般式(2)で表わされるフェノール化合物(C)1~30重量部からなることを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物である。

10

## 【0011】

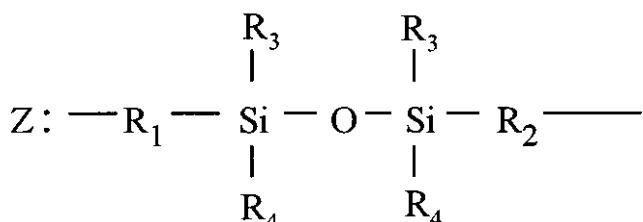
## 【化2】



式中 X:4価の芳香族基

Y:2価の芳香族基

20



(R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>:2価の有機基、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>:1価の有機基)

30

a、b はモル分率を示し、a+b=100モル%

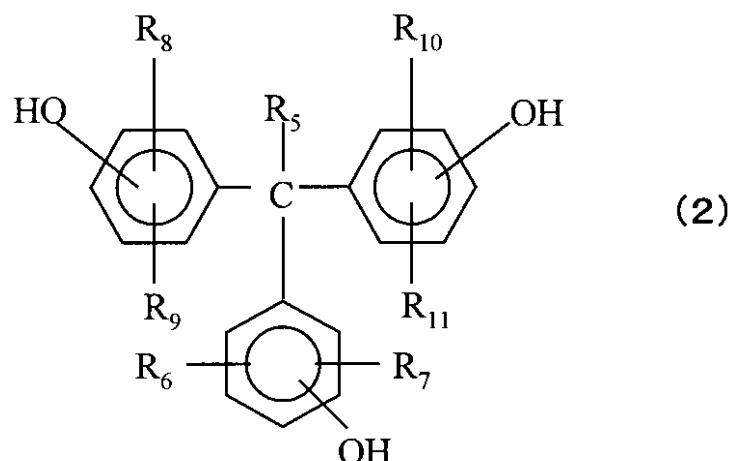
a=60.0~100.0モル%

b=0~40.0モル%

n=2~500

## 【0012】

## 【化3】



## 【0013】

(式中、R<sub>5</sub>は水素原子またはアルキル基を表わし、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>及びR<sub>11</sub>はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基の内から選ばれた1つを示す)

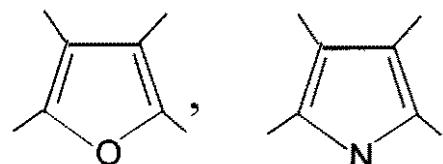
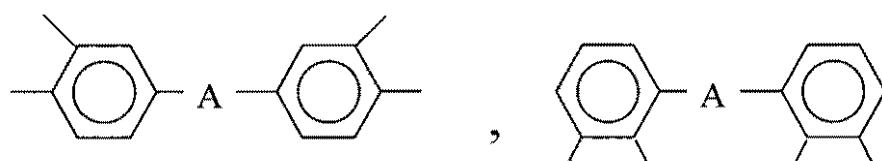
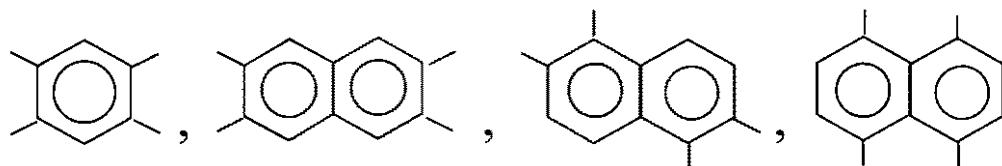
## 【0014】

式(1)のポリアミドは、Xの構造を有するビスマニノフェノールとYの構造を有するジカルボン酸からなり、このポリアミドを約300～400で加熱すると閉環し、ポリベンゾオキサゾールという耐熱性樹脂に変化する。  
20

本発明のポリアミド(1)のXは、例えば、

## 【0015】

## 【化4】



(式中A:—CH<sub>2</sub>—, —C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>—, —O—, —S—, —SO<sub>2</sub>—, —CO—,  
—NHCO—, —C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>—)

## 【0016】

10

30

40

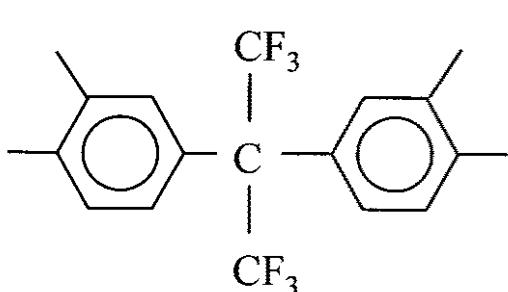
50

等であるがこれらに限定されるものではない。

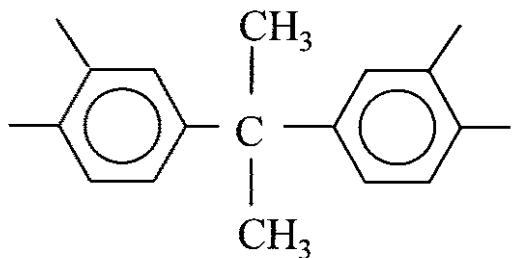
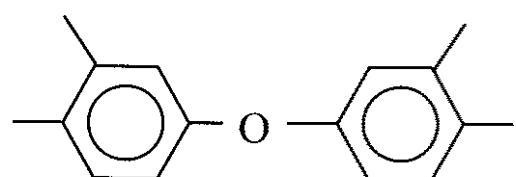
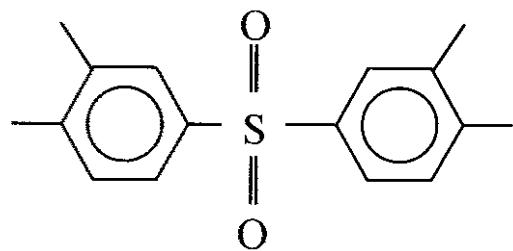
この中で特に好ましいものとしては、

【0017】

【化5】



10



20

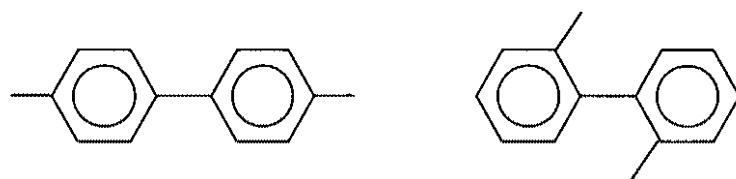
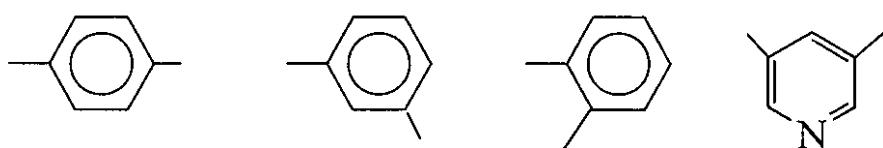
【0018】

より選ばれるものである。

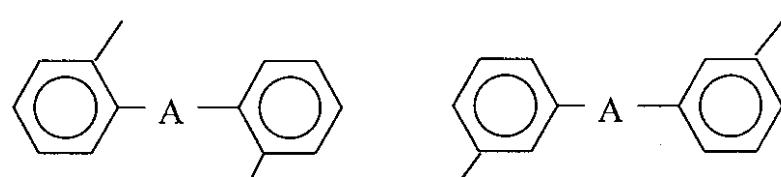
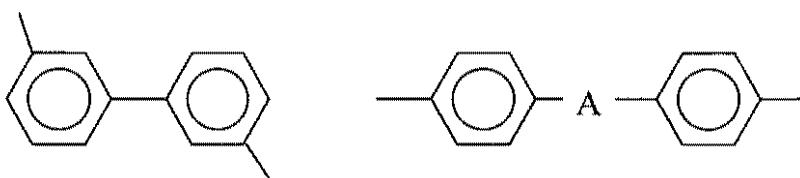
又式(1)のYは、例えば、

【0019】

## 【化6】



10



20

(式中A:  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{SO}_2-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  
 $-\text{NHCO}-$ ,  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ )

## 【0020】

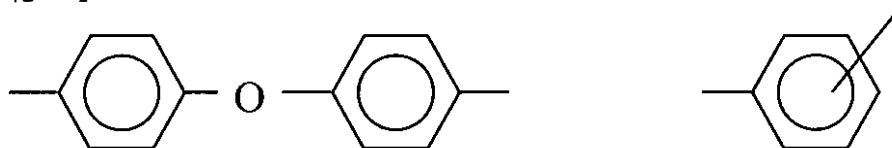
30

等であるがこれらに限定されるものではない。

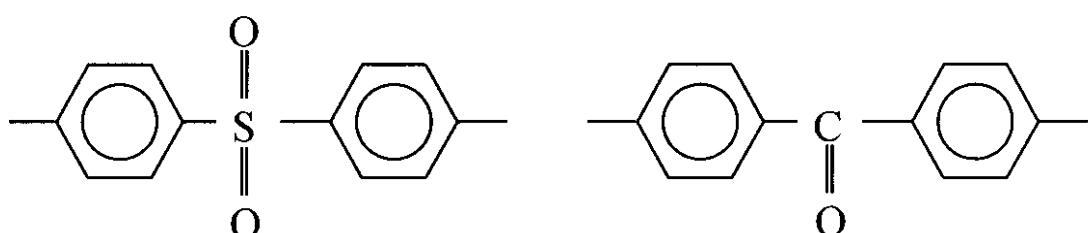
これらの中で特に好ましいものとしては、

## 【0021】

## 【化7】



40



## 【0022】

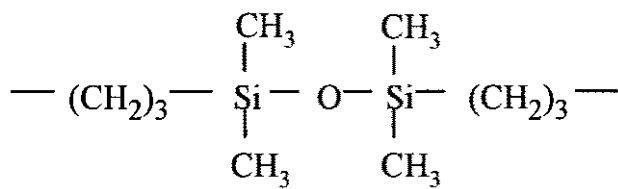
50

より選ばれるものである。

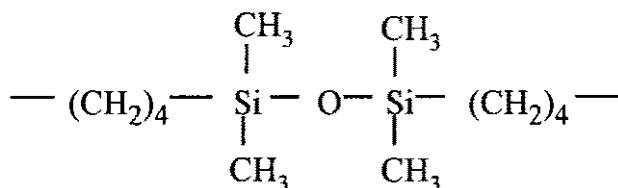
更に、式(1)のZは、例えば

【0 0 2 3】

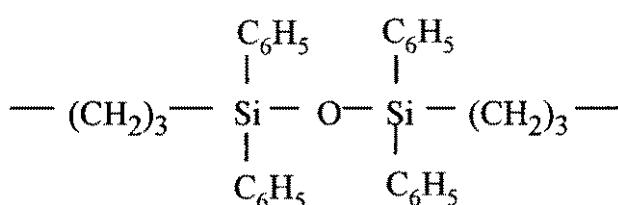
【化8】



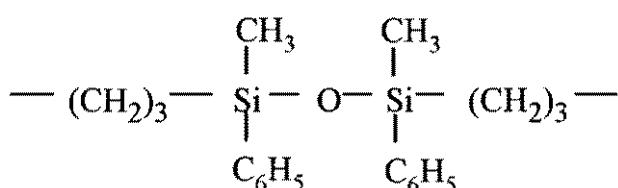
10



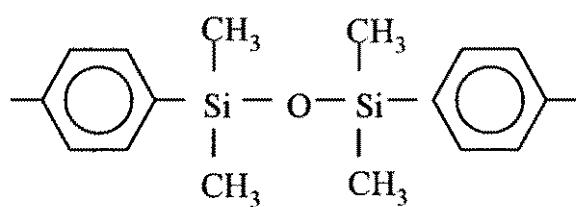
20



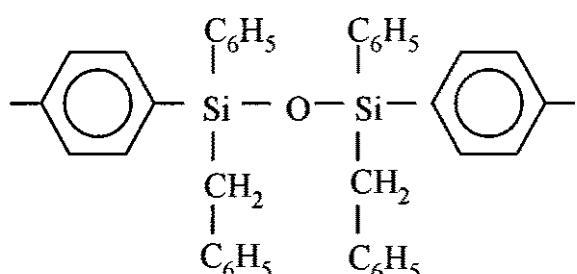
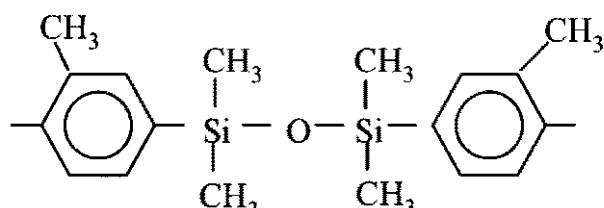
20



30



40



50

## 【0024】

等であるがこれらに限定されるものではない。

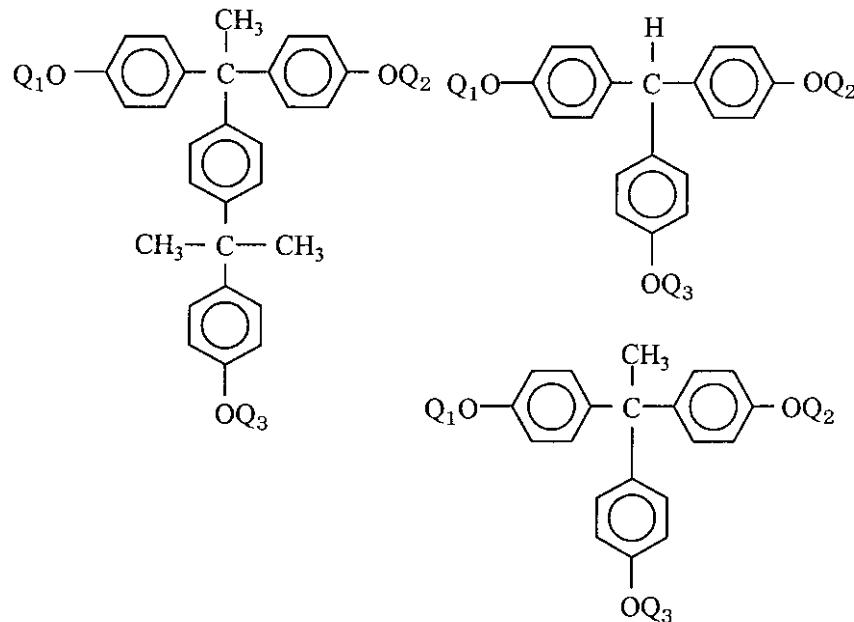
式(1)のZは、例えば、シリコンウエハーのような基板に対して、特に密着性が必要な場合に用いるが、その使用割合bについては最大40.0モル%まで使用することができる。40.0モル%を越えると樹脂の溶解性が極めて低下し、スカムが発生し、パターン加工ができない。なお、これらX、Y、Zの使用にあたっては、それぞれ1種類であっても2種類以上の混合物であっても構わない。

## 【0025】

本発明で用いる感光性ジアゾキノン化合物は、1,2-ベンゾキノンジアジドあるいは1,2-ナフトキノンジアジド構造を有する化合物であり、米国特許明細書2,772,972号、第2,797,213号、第3,669,658号により公知の物質である。10  
例えば、下記のものが挙げられる。

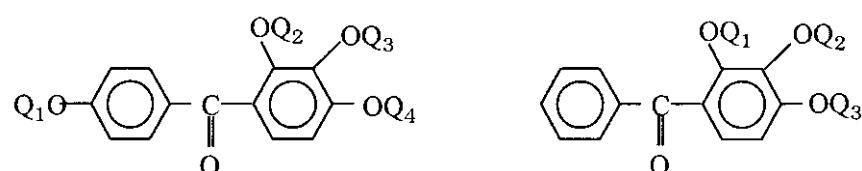
## 【0026】

## 【化9】

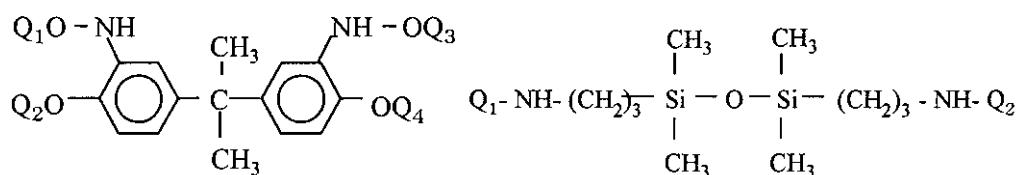
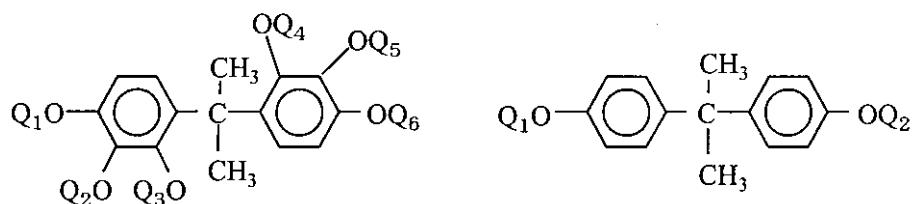


20

30



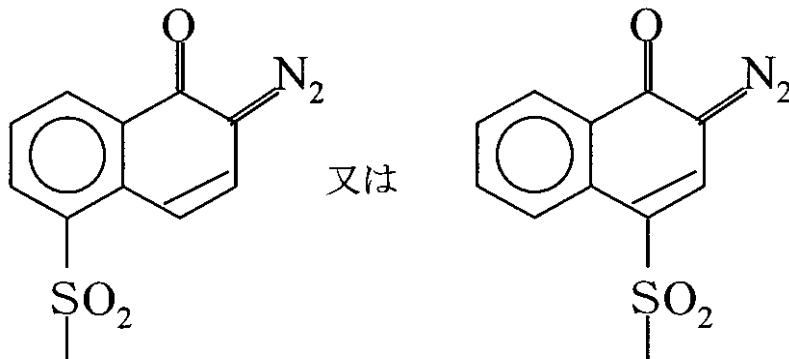
40



## 【0027】

## 【化10】

(式中Q<sub>1</sub>、Q<sub>2</sub>、Q<sub>3</sub>、Q<sub>4</sub>、Q<sub>5</sub>及びQ<sub>6</sub>は水素原子、



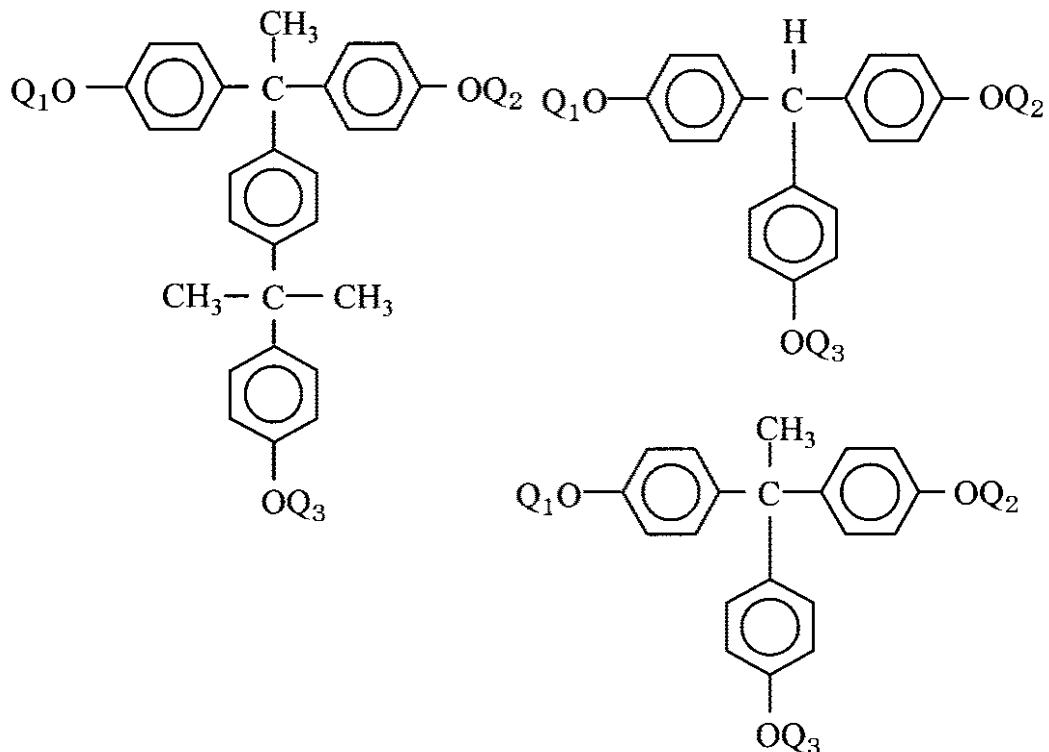
であり、それぞれの化学式中のQ<sub>1</sub>、Q<sub>2</sub>、Q<sub>3</sub>、Q<sub>4</sub>、Q<sub>5</sub>及びQ<sub>6</sub>が、同時に水素原子であることはない。)

## 【0028】

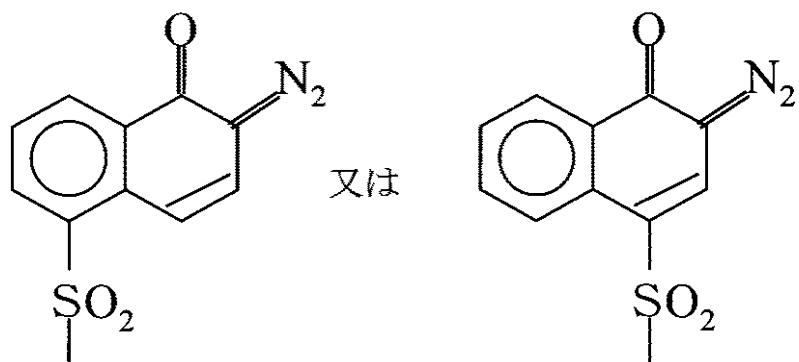
これらの中で特に好ましいものとしては下記のものがある。

## 【0029】

【化 1 1】



(式中  $Q_1$ 、 $Q_2$  及び  $Q_3$  は水素原子、



であり、それぞれの化学式中の $Q_1$ 、 $Q_2$ 及び $Q_3$ が、同時に水素原子であることはない。)

〔 0 0 3 0 〕

感光性ジアジドキノン化合物（B）のポリアミド（A）への配合量は、ポリアミド100重量部に対し、1～100重量部で、配合量が1重量部未満だと樹脂のパターニング性が不良であり、逆に100重量部を越えるとフィルムの引張り伸び率が著しく低下する。

〔 0 0 3 1 〕

本発明のポジ型感光性樹脂組成物には、必要により感光特性を高めるためにジヒドロピリジン誘導体を加えることができる。ジヒドロピリジン誘導体としては、例えば2,6-ジメチル-3,5-ジアセチル-4-(2-ニトロフェニル)-1,4-ジヒドロピリジン、4-(2-ニトロフェニル)-2,6-ジメチル-3,5-ジカルボエトキシ-1,4-ジヒドロピリジン、4-(2,4-ジニトロフェニル)-2,6-ジメチル

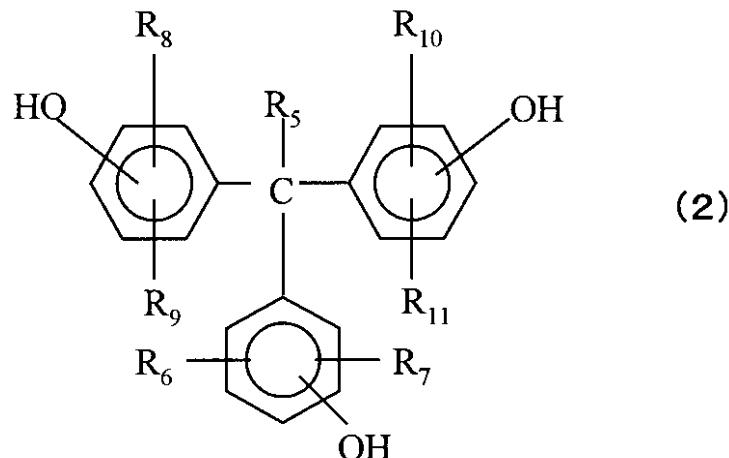
- 3 , 5 - カルボメトキシ - 1 , 4 - ジヒドロピリジン等を挙げることができる。

【 0 0 3 2 】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物においては、更に一般式(2)で表わされるフェノール化合物を含有させることが重要である。

【 0 0 3 3 】

【 化 1 2 】



【 0 0 3 4 】

(式中、R<sub>5</sub> は水素原子またはアルキル基を表わし、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub> 及びR<sub>11</sub> はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基の内から選ばれた1つを示す)

一般式(2)で表わされるフェノール化合物を特公平1-46862号において示されているポリベンゾオキサゾール前駆体とジアゾキノン化合物より構成されるポジ型感光性樹脂に加えるとその作用機構は不明であるが封止樹脂との密着性が向上することを見い出した。

本発明で用いられるフェノール化合物としては、例えば下記のものが挙げられるがこれらに限定されない。

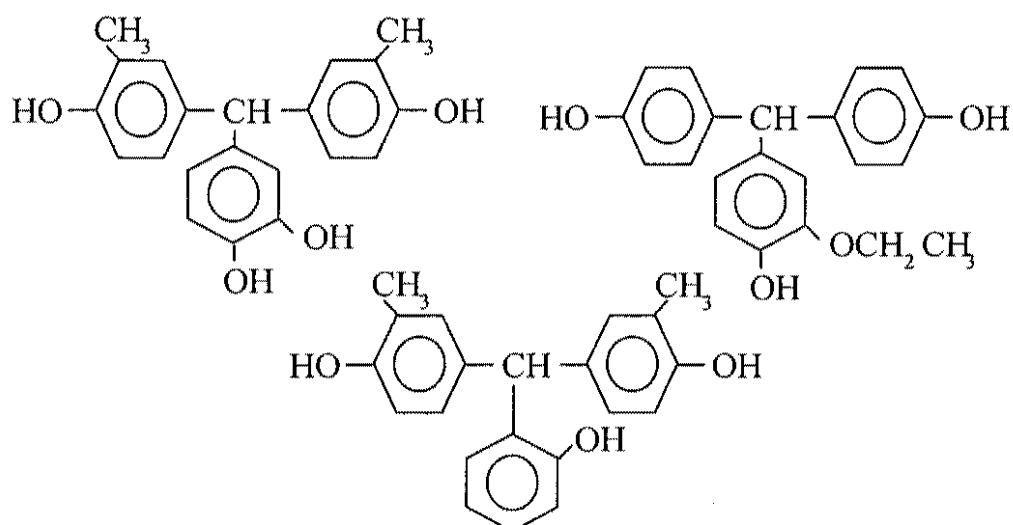
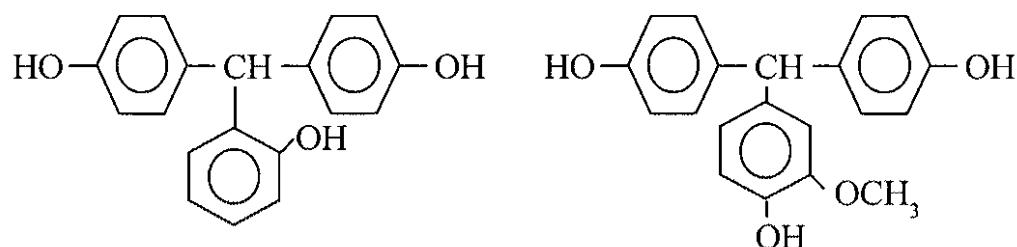
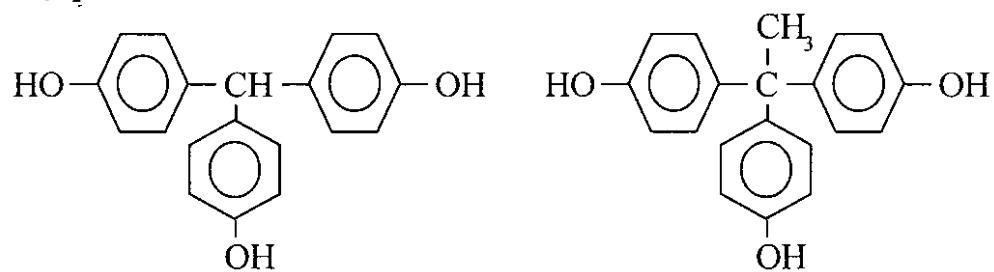
【 0 0 3 5 】

10

20

30

【化13】

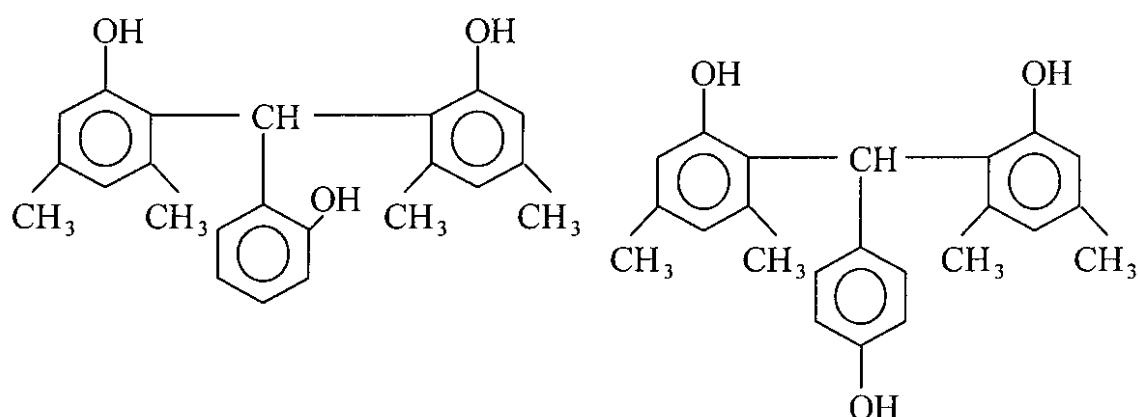


10

20

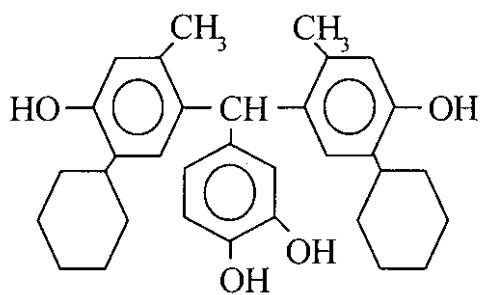
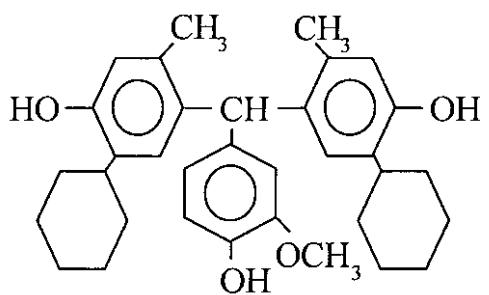
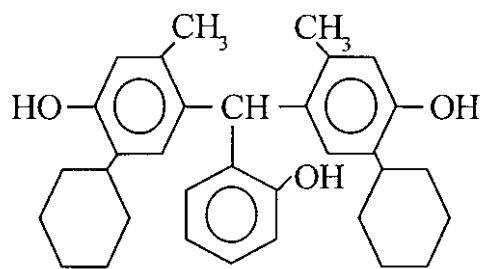
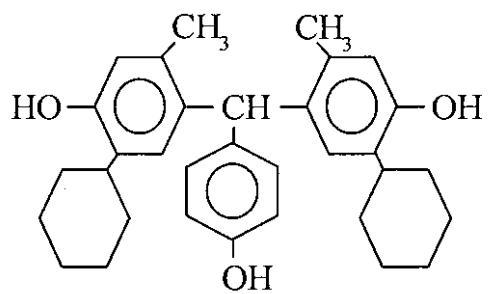
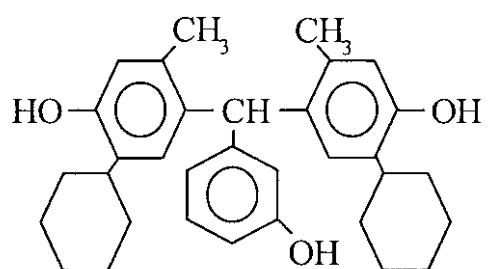
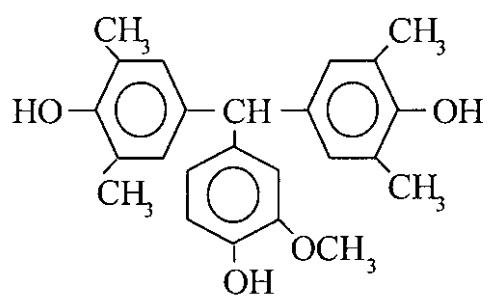
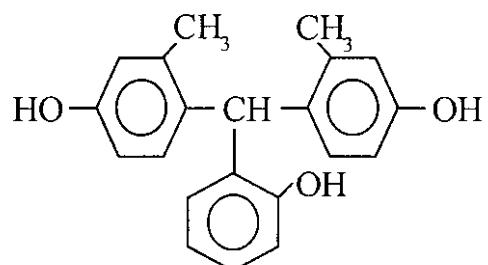
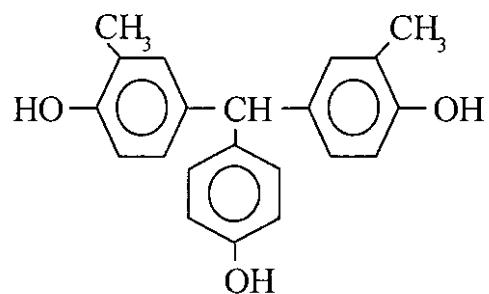
30

40



【0036】

【化14】



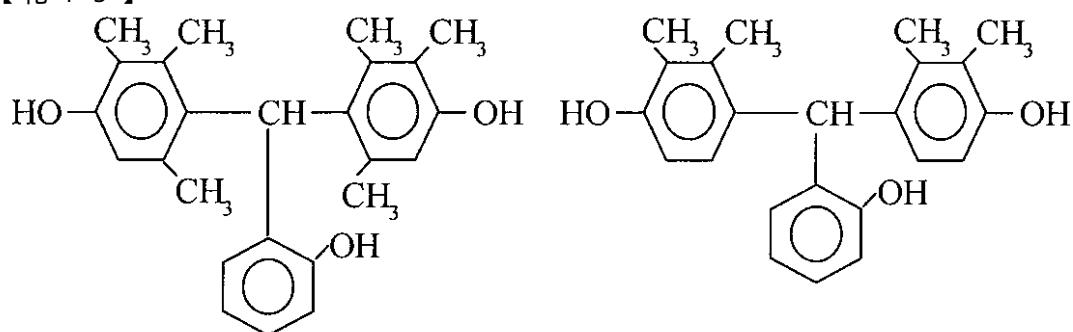
【0037】

10

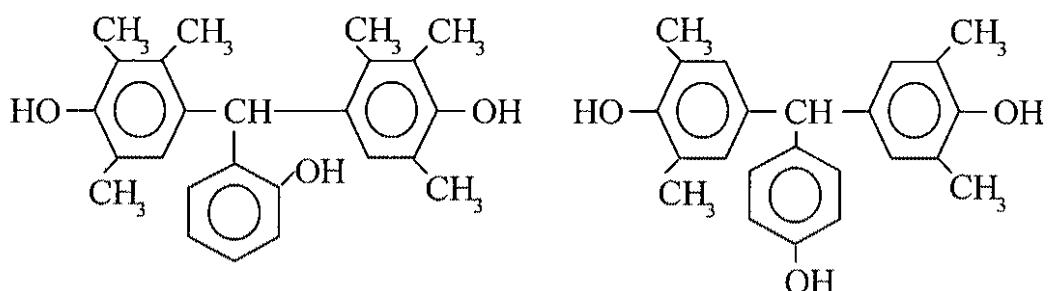
20

30

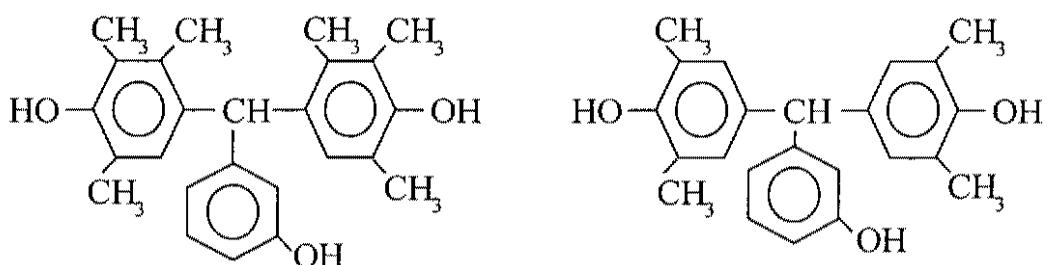
## 【化15】



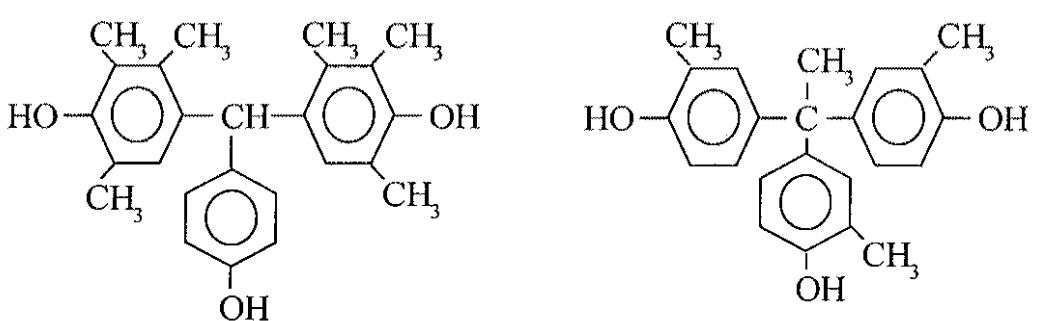
10



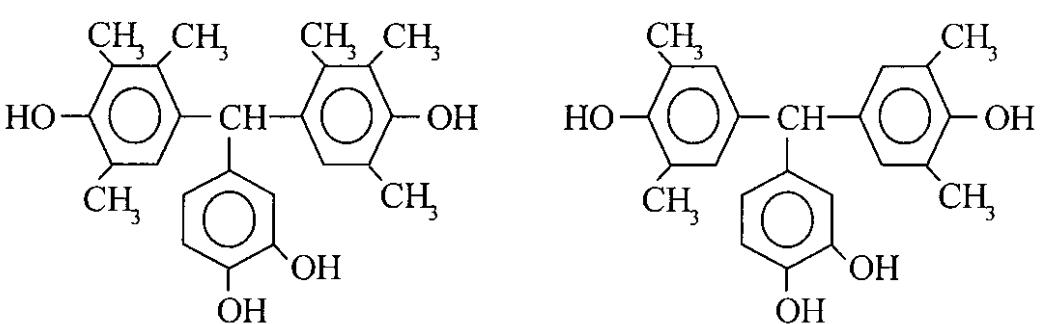
20



30



40



## 【0038】

フェノール化合物（C）の添加量としてはポリアミド（A）100重量に対して0.1~30重量部が好ましい。添加量が0.1重量部未満だと密着性向上の効果が得られず、又は添加量が30重量を超えると現像時の膜減りが大きくなり実用性に欠ける。

## 【0039】

本発明におけるポジ型感光性樹脂組成物には、必要によりレベリング剤、シランカップリング剤等の添加剤を添加することができる。

50

本発明においてはこれらの成分を溶剤に溶解し、ワニス状にして使用する。溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、-ブチロラクトン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、メチル-1,3-ブチレングリコールアセテート、1,3-ブチレングリコール-3-モノメチルエーテル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メチル-3-メトキシプロピオネート等を単独でも混合して用いてもよい。

## 【0040】

10

本発明のポジ型感光性樹脂組成物の使用方法は、まず該組成物を適当な支持体、例えば、シリコンウェハー、セラミック、アルミ基板等に塗布する。塗布方法としては、スピナーを用いた回転塗布、スプレーコーラーを用いた噴霧塗布、浸漬、印刷、ロールコーティング等がある。次に、60~120でプリベークして塗膜を乾燥後、所望のパターン形状に化学線を照射する。化学線としては、X線、電子線、紫外線、可視光線等が使用できるが、200~500nmの波長のものが好ましい。次に照射部を現像液で溶解除去することによりレリーフパターンを得る。現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第1アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン等の第2アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第3アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第4級アンモニウム塩等のアルカリ類の水溶液、及びこれにメタノール、エタノールのごときアルコール類等の水溶性有機溶媒や界面活性剤を適当量添加した水溶液を好適に使用することができる。現像方法としては、スプレー、バドル、浸漬、超音波等の方式が可能である。次に、現像によって形成したレリーフパターンを rinses する。rinse 液としては、蒸留水を使用する。次に加熱処理を行い、オキサゾール環を形成し、耐熱性に富む最終パターンを得る。

20

## 【0041】

30

本発明によるポジ型感光性樹脂組成物は、半導体用途のみならず、多層回路の層間絶縁やフレキシブル銅張板のカバーコート、ソルダーレジスト膜や液晶配向膜等としても有用である。

## 【実施例】

## 【0042】

30

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

## &lt;実施例1&gt;

## \*ポリアミドの合成

2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン36.6重量部(0.100モル)をN,N-ジメチルアセトアミド150重量部及びピリジン33.2(0.420モル)重量部に溶解した。

40

次にシクロヘキサン100重量部に溶解したテレフタル酸クロリド17.0重量部(0.084モル)とイソフタル酸クロリド4.3重量部(0.021モル)を-10~-15で30分かけて滴下し、その後室温で4時間攪拌し反応を終了した。反応混合物を濾過した後、溶液を水中に投入し目的の一般式(1)で示され、Xが下記式X-1、Yが下記式Y-1及びY-2の混合で、a=100、b=0からなるポリアミド(A1)を沈殿させた。沈殿物を濾集し水で充分洗浄した後、真空下80で1昼夜乾燥させた。

## 【0043】

## \*ポジ型感光性樹脂組成物の作製

合成したポリアミド(A1)100重量部、下記式の構造を有するジアゾキノン(Q1)20重量部、下記式の構造を有するフェノール化合物(P-1)5重量部をN-メチル

50

- 2 - ピロリドン 3 0 0 重量部に溶解した後、0.2  $\mu\text{m}$  のテフロンフィルターで濾過し感光性樹脂組成物を得た。

【0044】

\* 特性評価

このポジ型感光性樹脂組成物をシリコンウェハー上にスピンドルコーターを用いてと塗布した後、ホットプレート 120 度で 4 分乾燥し、膜厚約 7  $\mu\text{m}$  の塗膜を得た。この塗膜に g 線ステッパー露光機 NSR-1505G3A (ニコン(株)製) によりレチクルを通して 50  $\text{mJ/cm}^2$  から 20  $\text{mJ/cm}^2$  づつ増やして 540  $\text{mJ/cm}^2$  まで露光を行った。

次に 1.40% のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に 80 秒浸漬することによって露光部を溶解除去した後、純水で 30 秒間リノスした。その結果、露光量 200  $\text{mJ/cm}^2$  の照射した部分よりパターンが成形されていることが確認できた。(感度は 200  $\text{mJ/cm}^2$  )。この時の残膜率(現像後の膜厚 / 現像前の膜厚)は 83.6% であった。

【0045】

又、別にポジ型感光性樹脂組成物を同様にシリコンウェハー上に塗布し、プリベークした後、オーブン中 30 分 / 150 、 30 分 / 250 、 30 分 / 350 の順で加熱、樹脂を硬化させた。

更に硬化膜の上に半導体封止用エポキシ樹脂組成物(住友ベークライト(株)製、EME-6300H)を 2 × 2 × 2 mm (横 × 縦 × 高さ) の大きさに成形した。テンシロンを用いて、ポリベンゾオキサゾール樹脂硬化膜上に成形した封止用エポキシ樹脂組成物を引き剥がし、剪断強度を測定した結果、3.6 kg/mm<sup>2</sup> であった。

【0046】

< 実施例 2 >

実施例 1 におけるフェノール化合物を下記式 P-2 に替えて評価を行った。

< 実施例 3 >

実施例 1 におけるフェノール化合物を下記式 P-3 に替えて評価を行った。

< 実施例 4 >

実施例 1 におけるフェノール化合物を下記式 P-4 に替えて評価を行った。

< 実施例 5 >

実施例 1 におけるフェノール化合物を下記式 P-5 に替えて評価を行った。

< 実施例 6 >

実施例 1 におけるフェノール化合物の添加量を 10 重量部に増やして評価を行った。

【0047】

< 実施例 7 >

実施例 1 におけるポリアミドの合成において、テレフタル酸クロリド、イソフタル酸クロリドの替わりにジフェニルエーテル 4,4'-ジカルボン酸クロリドに替え、一般式(1)で示され、X が下記式 X-1、Y が下記式 Y-3 で、a = 100、b = 0 からなるポリアミド(A2)を合成し、その他は実施例 1 と同様の評価を行った。

【0048】

< 実施例 8 >

実施例 1 におけるポリアミドの合成において、テレフタル酸クロリド、イソフタル酸クロリドの替わりにジフェニルエーテル 4,4'-ジカルボン酸クロリドを用い、また、2,2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロブロバンの替わりに、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを用いて、一般式(1)で示され、X が下記式 X-2、Y が下記式 Y-3 で、a = 100、b = 0 からなるポリアミド(A3)の合成をし、その他は実施例 1 と同様の評価を行った。

【0049】

< 実施例 9 >

実施例 1 におけるポリアミドの合成において、テレフタル酸クロリド、イソフタル酸クロリドの替わりにジフェニルエーテル 4,4'-ジカルボン酸クロリドを用い、また、2,2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロブロバンの替わりに、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを用いて、一般式(1)で示され、X が下記式 X-2、Y が下記式 Y-3 で、a = 100、b = 0 からなるポリアミド(A3)の合成をし、その他は実施例 1 と同様の評価を行った。

10

20

30

40

50

ロリドの替わりにジフェニルエーテル 4 , 4 - ジカルボン酸クロリドを用い、又 2 , 2 - ビス ( 3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル ) ヘキサフルオロプロパンの替わりに、 3 , 3 - ジアミノ - 4 , 4 - ジヒドロキシジフェニルエーテルを用いて、一般式 ( 1 ) で示され、 X が下記式 X - 3 、 Y が下記式 Y - 3 で、 a = 100 、 b = 0 からなるポリアミド ( A 4 ) の合成をし、更にジアゾキノンとして下記式構造のジアゾキノン ( Q 2 ) を使用し、感光性樹脂組成物を得、その他は実施例 1 と同様の評価を行った。

#### 【 0050 】

##### < 実施例 10 >

実施例 1 におけるポリアミドの合成において 2 , 2 - ビス ( 3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル ) ヘキサフルオロプロパンを 34.8 重量部 ( 0.095 モル ) に減らし、替わりに、 1 , 3 - ビス ( 3 - アミノプロピル ) - 1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルジシロキサン 1.24 重量部 ( 0.005 モル ) を加え、一般式 ( 1 ) で示され、 X が下記式 X - 1 、 Y が下記式 Y - 1 及び Y - 2 の混合、 Z が下記式 Z - 1 で、 a = 95 、 b = 5 からなるポリアミド ( A 5 ) の合成をし、その他は実施例 1 と同様の評価を行った。

#### 【 0051 】

##### < 比較例 1 >

実施例 1 におけるフェノール化合物を添加しないで評価を行った。

##### < 比較例 2 >

実施例 7 におけるフェノール化合物を添加しないで評価を行った。

##### < 比較例 3 >

実施例 8 におけるフェノール化合物を添加しないで評価を行った。

##### < 比較例 4 >

実施例 1 におけるフェノール化合物の添加量を 0.05 重量部に減らして評価を行った。

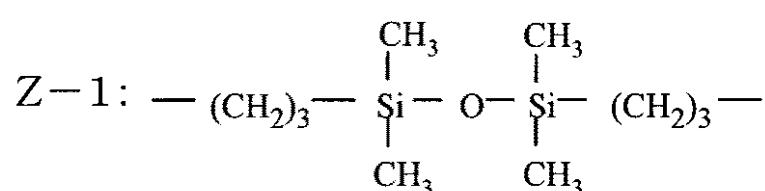
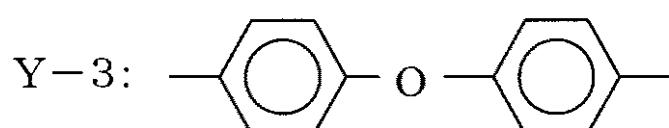
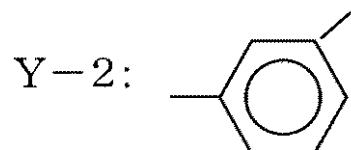
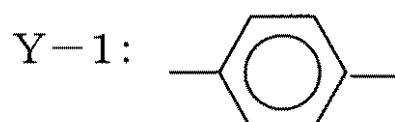
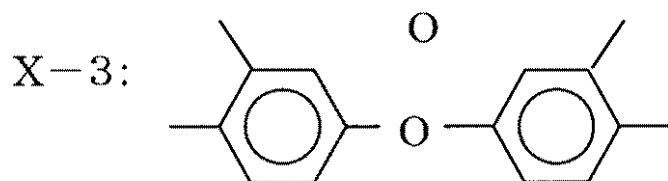
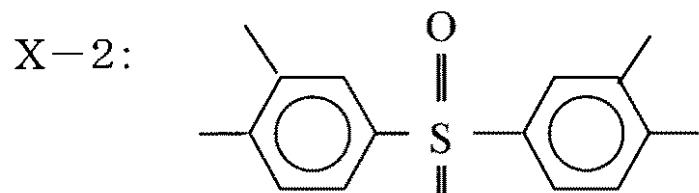
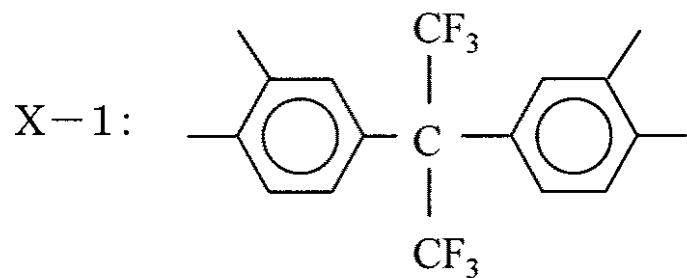
##### < 比較例 5 >

実施例 1 におけるフェノール化合物の添加量を 40 重量部に増して評価を行った。

以上実施例 1 ~ 8 、比較例 1 ~ 5 の評価結果を表 1 に示す。

#### 【 0052 】

【化16】



【0053】

10

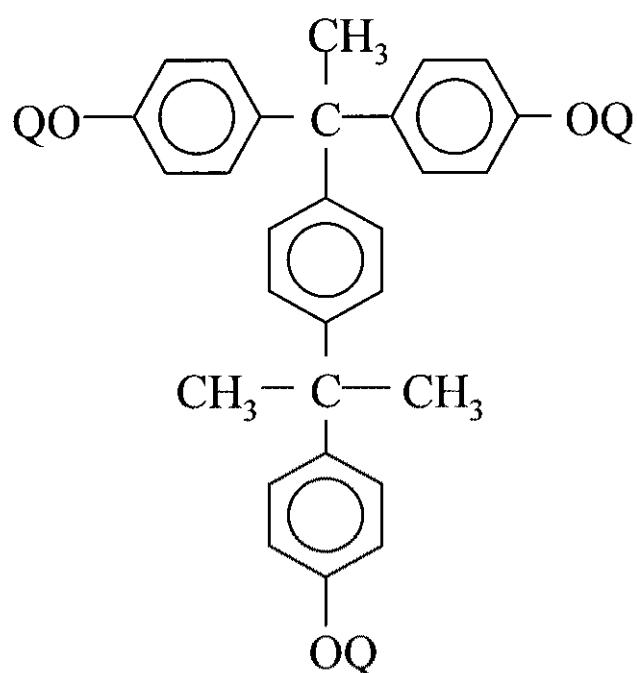
20

30

40

【化17】

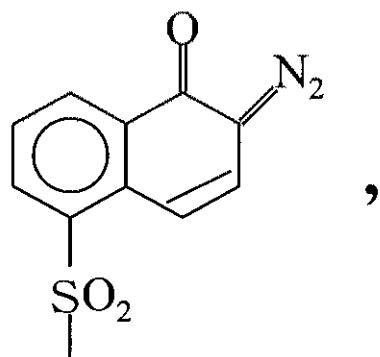
Q1:



10

20

(式中の Qの70%が



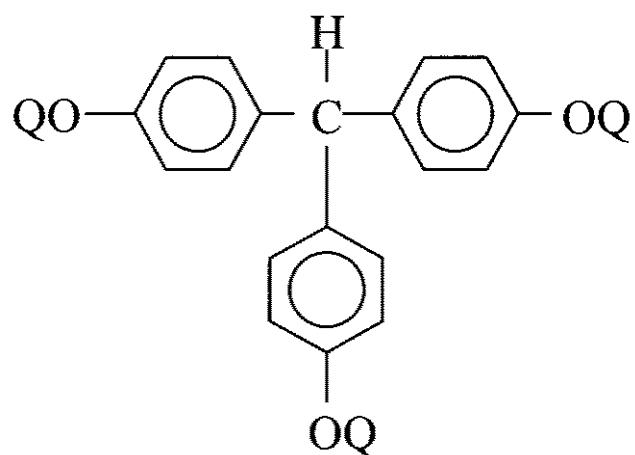
30

Qの30%が 水素原子 である)

【0054】

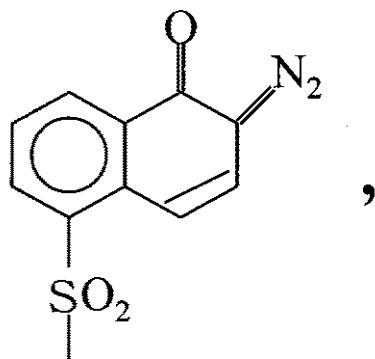
【化 1 8】

Q2:



10

(式中の  $Q$  の 70% が



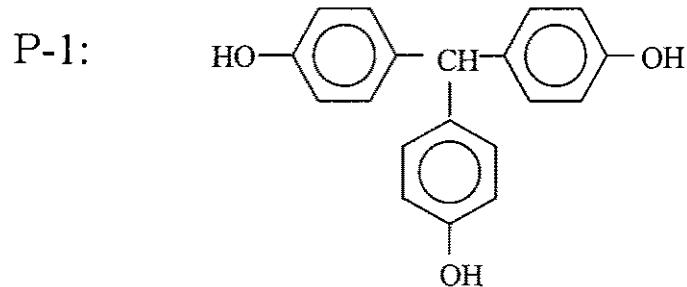
20

Qの30%が 水素原子 である)

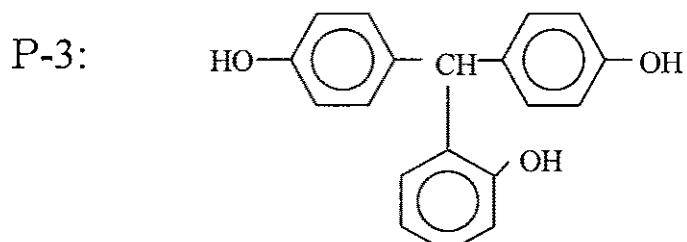
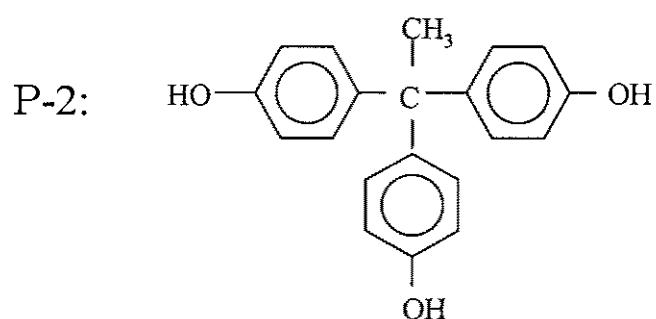
30

〔 0 0 5 5 〕

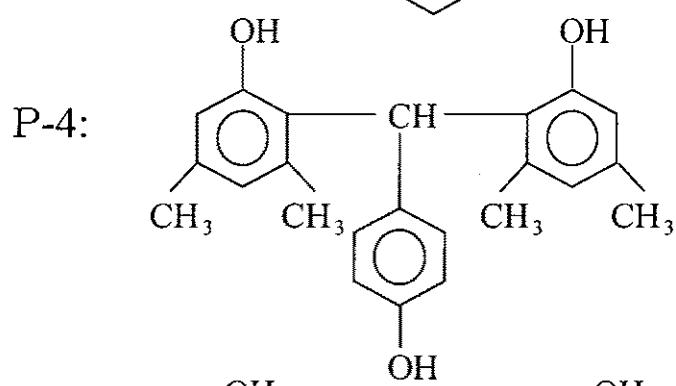
【化19】



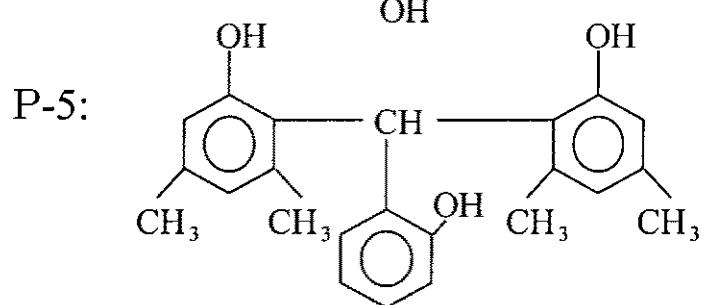
10



20



30



40

【0056】

【表1】

|       | 剪断強度 (kg/mm <sup>2</sup> ) | 残膜率 (%) |
|-------|----------------------------|---------|
| 実施例1  | 3. 6                       | 83. 6   |
| 実施例2  | 3. 6                       | 83. 9   |
| 実施例3  | 3. 7                       | 85. 1   |
| 実施例4  | 3. 5                       | 85. 3   |
| 実施例5  | 3. 8                       | 79. 8   |
| 実施例6  | 3. 4                       | 89. 1   |
| 実施例7  | 3. 7                       | 90. 3   |
| 実施例8  | 3. 7                       | 84. 9   |
| 実施例9  | 3. 5                       | 88. 1   |
| 実施例10 | 3. 7                       | 90. 1   |
| 比較例1  | 3. 2                       | 88. 7   |
| 比較例2  | 3. 2                       | 94. 1   |
| 比較例3  | 3. 1                       | 90. 2   |
| 比較例4  | 3. 1                       | 88. 0   |
| 比較例5  | 3. 5                       | 61. 7   |

10

20

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H 01 L 21/027

F I

H 01 L 21/30 502 R

テーマコード(参考)

(72)発明者 真壁 裕明

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友ベークライト株式会社内

(72)発明者 竹田 直滋

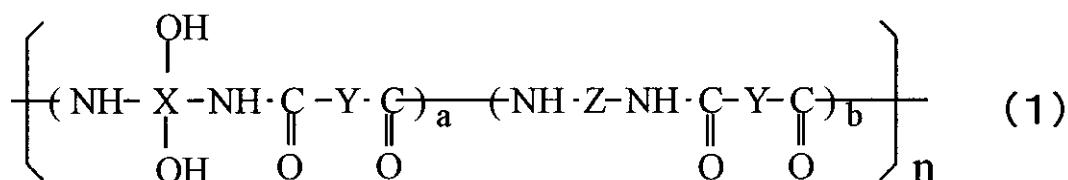
東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友ベークライト株式会社内

F ターム(参考) 2H025 AA10 AA14 AB16 AB17 AC01 AD03 BE01 CB23 CC20 FA03

FA17

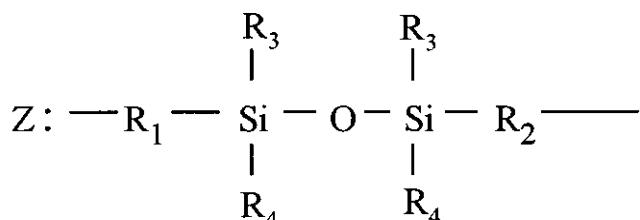
4J001 DA01 DB02 DC02 DC05 DC08 DC10 DC22 DC24 DD05 EB34  
EB44 EB57 EB58 EB60 EC24 EC33 EC66 EC67 EC70 FA01  
FB03 FC06

## 【要約の続き】



式中 X:4価の芳香族基

Y:2価の芳香族基

(R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>:2価の有機基、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>:1価の有機基)

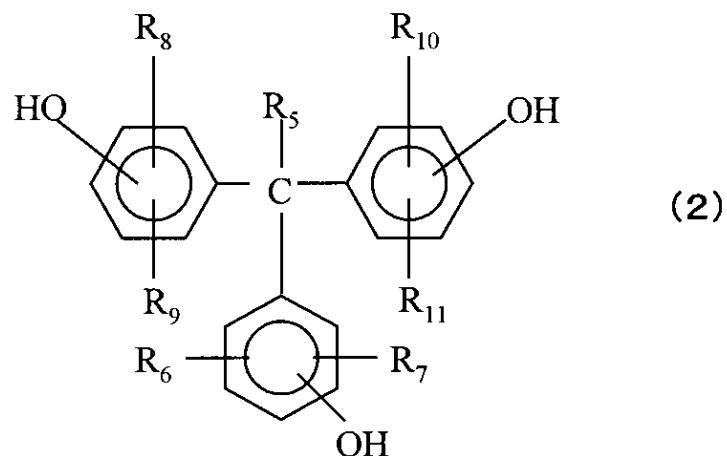
a、b はモル分率を示し、a+b=100モル%

a=60.0~100.0モル%

b=0~40.0モル%

n=2~500

## 【化2】



(2)

(式中、R<sub>5</sub> は水素原子またはアルキル基を表わし、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub> 及びR<sub>11</sub> はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基の内から選ばれた1つを示す)